

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-260667

(43)Date of publication of application : 24.09.1999

(51)Int.Cl.

H01G 7/06

(21)Application number : 10-058282

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 10.03.1998

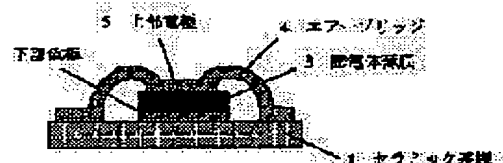
(72)Inventor : MASUDA YOSHIYUKI
KITA RYUSUKE
SATO SAKIKO
OTANI NOBORU

(54) VARIABLE-CAPACITANCE ELEMENT FOR HIGH FREQUENCY AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the manufacturing method of a variable-capacitance element for high frequency at a low cost that can be readily formed on a ceramic substance, of which capacitance changes greatly at low voltage, and of which the capacitor characteristics do not deteriorate even at a frequency of 1 GHz or higher.

SOLUTION: In this method, a film comprising a low-resistance, non-oxide metal is formed as a lower electrode 2 through the application pyrolysis method. A dielectric thin film 3 is formed on the lower electrode 2 through the application and pyrolysis method. A single layer film or a laminated film comprising a low-resistance non-oxide metal, a high-melting point metal, a low-resistance non-oxide metal is formed on the dielectric thin film 3 as the upper electrode 5 by the sputtering method or vacuum deposition method is formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3599558

[Date of registration]

24.09.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the capacity adjustable component for RFs characterized by to form the film which consists of a non-oxidizing quality metal as a lower electrode with a spreading thermal decomposition method, to form a dielectric thin film with a spreading thermal decomposition method on said lower electrode, and to form the cascade screen which consists of a monolayer of low resistance and a non-oxidizing quality metal, or low resistance and a non-oxidizing quality metal / refractory metal / non-oxidizing quality metal as an up electrode with the sputtering method or a vacuum deposition method on said dielectric thin film.

[Claim 2] The manufacture approach of the capacity adjustable component for RFs according to claim 1 of being after forming a lower electrode, and processing said lower electrode surface with the solution containing HF before forming a dielectric thin film.

[Claim 3] The manufacture approach of the capacity adjustable component for RFs according to claim 1 or 2 that a non-oxidizing quality metal is one sort chosen from the group which gold and a refractory metal become [gold or platinum, and low resistance and a non-oxidizing quality metal] from a tantalum, titanium, a tungsten, and molybdenum, or two sorts or more.

[Claim 4] The manufacture approach of the capacity adjustable component for RFs any one publication of claim 1-3 which forms a dielectric thin film by $\text{TiO}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_3$ [$0.5 \leq y < 1$] (barium titanate strontium).

[Claim 5] The capacity adjustable component for RFs which it comes to form by the approach according to claim 1 to 4.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About the manufacture approach of the capacity adjustable component for RFs, or the capacity adjustable component for RFs, this invention can be applied more to a detail at the capacitor for RF devices etc., and relates to the manufacture approach of the capacity adjustable component for RFs which can change the capacity a lot by electrical-potential-difference impression, or the capacity adjustable component for RFs.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, an electrical potential difference is impressed to the ferroelectric of a thing and (b) bulk using the pn junction of Si, such as (a) varicap diode and a varactor, or a GaAs semi-conductor as a capacity adjustable component, and there is a variable capacitor using a dielectric constant decreasing etc. However, generally, since neither Si nor the single crystal of GaAs can be grown up in the shape of [monolithic on a ceramic substrate] a thin film, the above-mentioned component (a) needs to produce from Si or the single crystal wafer of GaAs. Therefore, the technical problem that it cannot form as an integration device on a ceramic substrate occurs.

[0003] Moreover, as a variable capacitor of the above (b), there are some which are proposed in JP,62-259417,A, for example. As shown in drawing 1010, this variable capacitor is the structure where the ferroelectric 14 (about 45 micrometers in thickness) of bulk was pinched by inter-electrode [up-and-down], was equipped with the lower capacity electrode 13 and lower bias electrode 13' as a lower electrode, and is equipped with the up capacity electrode 16 and up bias electrode 16' as an up electrode. Between this lower bias electrode 13' and the lower capacity electrode 13, direct-current bias is impressed between up bias electrode 16' and the up capacity electrode 16, the dielectric constant of a ferroelectric 14 is changed by this to it, and capacity between up bias electrode 16' and the up capacity electrode 16 is made adjustable between lower bias electrode 13' and the lower capacity electrode 13 between.

[0004] In addition, in the above-mentioned variable capacitor, what made ferroelectric ceramic powder the shape of a sheet with a thickness of about 45 micrometers by using synthetic resin, such as polyvinyl alcohol, as a binder is used as a ferroelectric 14. Thus, since the ferroelectric ceramic material of bulk is used in the variable capacitor of (b), since the thickness of the ferroelectric itself is thick, the electrical potential difference to impress is also large and low-battery-izing is also difficult [it is difficult to miniaturize as a thin film device, and] for it. Moreover, since the ferroelectric is used, there is a fault of not operating as a capacitor on the frequency of 1GHz or more.

[0005] On the other hand, although the dielectric constant change by electrical-potential-difference impression of the strontium titanate (SrTiO₃) thin film which is paraelectrics is reported (A.Walkenhorst et al., Appl.Phys.Lett.60 (1992) 1744), the problem that it is small compared with bulk has the dielectric constant change in this case. Moreover, in the case of the strontium titanate of bulk, a big dielectric constant change can be obtained, but it is actual that it is necessary to make it the low temperature of 30K in order to obtain a big dielectric constant change in this way, and it cannot apply as a capacity adjustable component.

[0006] moreover, the sol gel process which uses a physical method and organometallic compounds, such as vacuum evaporation technique, the sputtering method, and the laser ablation method, as a start raw material, pyrolyzes these as an approach for forming such a dielectric thin film on an electrode, and obtains a dielectric and CVD (Chemical Vapor Deposition) — the chemical approaches, such as law, are used. In such a thin film forming method, spreading thermal decomposition methods, such as a sol gel process, are widely used from advantages, such as that homogeneous mixing of atomic level is possible, presentation control being easy and excelling in repeatability, that membrane formation of a large area is possible at ordinary temperature ordinary pressure, and being low cost industrially.

[0007] However, in case a dielectric thin film is formed with spreading thermal decomposition methods, such as a sol gel process, depending on 500 degrees C or more and the case, the heat treatment temperature of 800 degrees C or more may be needed. Therefore, the electrode material which can bear such temperature, and electrode structure are needed. As an electrode for devices used especially in a high frequency band hundreds of MHz - 1GHz or more, although low resistance metals, such as Au, Ag, and Cu, are desirable, in order to oxidize by the above-mentioned heat treatment with the metal with which Ag, Cu, etc. tend to oxidize, it is unsuitable as an electrode.

[0008] Moreover, in Au which is a non-oxidizing quality metal, since adhesion with a substrate is secured, laminated structures, such as Au/Ti, may be adopted, but in order that this structure may also cause concavo-convex increase of a lifting electrode for a reaction by the above-mentioned heat treatment, it is not suitable for an elevated-temperature process. Furthermore, there is the approach of carrying out spreading pyrolysis by print processes etc. using Au paste, and forming an electrode, and in order to improve adhesion, thermal resistance, etc. for Au paste in this case, the glass component is usually contained. Therefore, in case a dielectric thin film is formed, or in case an electrode is formed on a dielectric thin film, it has the problem of the property of a dielectric thin film deteriorating or producing exfoliation of the film by the reaction in the interface of the glass component contained in dielectric materials and Au paste.

[0009] It is made in order to solve the above technical problems, it can form by low cost easily also on a ceramic

substrate, and it is small, a big capacity change is obtained by the low battery, and this invention aims even the high frequency band hundreds of MHz – 1GHz or more at offering the capacity adjustable component of the low cost in which a capacitor property does not deteriorate.

[0010]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, the manufacture approach of the capacity adjustable component for RFs which forms the film which consists of a non-oxidizing quality metal as a lower electrode with a spreading thermal decomposition method, forms a dielectric thin film with a spreading thermal decomposition method on said lower electrode, and forms the cascade screen which consists of a monolayer of low resistance and a non-oxidizing quality metal, or low resistance and a non-oxidizing quality metal / refractory metal / non-oxidizing quality metal as an up electrode with the sputtering method or a vacuum deposition method on said dielectric thin film is offered.

[0011] Moreover, according to this invention, the capacity adjustable component for RFs which it comes to form by the above-mentioned approach is offered.

[0012]

[Embodiment of the Invention] In the manufacture approach of the capacity adjustable component for RFs of this invention, the capacity adjustable component for RFs mainly forms a lower electrode, a dielectric thin film, and an up electrode in this order, and is constituted. In addition, as for the capacity adjustable component for RFs of this invention, being formed on a substrate is desirable. Especially as a substrate which can be used, it is not limited and the dielectric loss in a RF can use compound semiconductor substrates, such as semi-conductor substrates, such as insulating substrates, such as ceramic substrates, such as a small thing, for example, an alumina etc., a glass substrate, and a resin substrate, silicon, and germanium, and GaAs, and InGaAs, etc. Especially, a ceramic substrate is desirable in respect of reinforcement, thermal resistance, cost, etc. moreover, the substrate which can be used for this invention — the front face — SiNx and SiO₂ etc. — the glue line for making good adhesion with an insulator layer, the interlayer insulation film which covers the component which constitutes a desired circuit, and these, and the electrode layer formed on a substrate, or these may be put together, and it may be formed (for example, a tantalum, titanium, titanium nitride, etc.).

[0013] In the approach of this invention, the film which consists of a non-oxidizing quality metal as a lower electrode is first formed with a spreading thermal decomposition method. It has the resistance which is extent which can generally be used as an electrode material as a non-oxidizing quality metal here, and they are the usual electrode formation conditions. When the metal with which the oxidation reaction which has a bad influence on the property of an electrode does not occur is meant, for example, specific resistance carries out grade heat treatment for 10 – 120 minutes in an about 500–900-degree C temperature requirement or less about 1x10–5ohmcm and in atmospheric air, the ingredient with which oxidation reaction hardly occurs is mentioned. Specifically, gold, platinum, palladium, etc. are mentioned. the case where the capacity adjustable component in which use in a RF field is possible is formed especially — a conductor — gold with little loss is desirable.

[0014] Vacuum processes, such as an approach well-known as the membrane formation approach of this metal, for example, electron beam vacuum deposition, and a spatter; although it can form in desired thickness by various approaches, such as spreading thermal decomposition methods, such as print processes, the MOD method, and a sol gel process, especially simple processes, such as a spreading thermal decomposition method from a heat-resistant viewpoint in the process of the dielectric thin film formed at low-cost-izing and a back process and screen printing which used the paste of an electrode material especially, are desirable.

[0015] the case where it is used, for example by the RF 1GHz or more although the thickness of a lower electrode changes with classes of device which carries a capacity adjustable component — a conductor — about 0.5–5 micrometers is still more desirable 0.5 micrometers or more as thickness for reducing loss. Moreover, as mentioned above, in order to improve the adhesive property of a lower electrode and a lower layer etc., as long as it can be equal to heat treatment at a back process, a glue line etc. may be formed directly under a lower electrode. Furthermore, the capacity which it is going to obtain, an application, applied voltage, etc. can adjust the configuration of a lower electrode suitably.

[0016] After a lower electrode forms the above-mentioned metal, patterning of it can be carried out to a desired configuration by the photolithography and the etching method, the lift-off method, etc. Moreover, after forming a lower electrode, before forming the dielectric thin film mentioned later, it is desirable to process a lower electrode surface with the solution containing HF. Processing here removes binder components, such as a glass component of a lower electrode surface, and as long as it can carry out for accumulating and electric contact can be made [which makes good electric contact to the dielectric film and electrode which are formed behind] good, especially the approach is not limited. In addition, with the solution which contains HF here, the mixed acid of for example, an HF10% water solution, a Buffered HF (BHF) water solution, HF water solution, and HCl, the mixed acid of a BHF water solution and HCl, etc. are mentioned.

[0017] As an approach of processing a lower electrode surface with the solution containing HF, the approach of spraying or applying this solution to a lower electrode surface, the approach immersed into this solution in a lower electrode are mentioned, for example. Although the time amount contacted in this solution can be suitably adjusted to a lower electrode surface by the solution to be used, concentration, an art, etc., for example in the immersed approach, the temperature requirement whose temperature of a solution is about 15–25 degrees C, and the solution to be used are the mixed acids of Daikin Industries BHF110 and 12 N-HCl, and, as for that concentration, in the case of about BHF:HCl:H₂O=1:1:6, 5 seconds – about 15 seconds are mentioned.

[0018] Next, a dielectric thin film is formed with a spreading thermal decomposition method on the above-mentioned lower electrode. Although it is not limited and barium titanate strontium [(BaSr_{1-y}) TiO₃ (0.5<=y<1)], barium titanate [BaTiO₃], a titanate-acid bismuth [Bi₄ Ti₃ O₁₂], etc. are mentioned especially as a dielectric thin film, barium titanate strontium [(BaSr_{1-y}) TiO₃ (0.5<=y<1)] is desirable especially.

[0019] the approach, for example, a spatter, that these dielectrics thin film is well-known, print processes, vacuum deposition, a sol gel process, and MOCVD — although it can form in desired thickness by various approaches, such as law and the MOD method, it is desirable the spreading thermal decomposition method from a viewpoint of the ease of low-cost-izing and presentation control and to form with a sol gel process especially especially. Although the thickness of a

dielectric thin film can be suitably adjusted according to the magnitude of a capacity adjustable component, applied voltage, an application, the formation approach, etc., 50nm – its about 3 micrometers are desirable, for example. In addition, this dielectric thin film may be formed by one layer, and may be formed above two-layer. Moreover, when forming above two-layer, the presentation rate of a dielectric thin film may be the same, and may be changed gradually or continuously.

[0020] In the formation approach of a dielectric thin film, the precursor solution of the element which constitutes a dielectric thin film is first prepared with a sol gel process, for example. Precursor solutions are suitable concentration, suitable temperature, and the suitable blending ratio of coal, can dissolve carboxylate or alkoxides, such as Ba, Sr, and Ti, in a suitable aqueous medium or a suitable organic solvent, and can be prepared. Under the present circumstances, as an organic solvent which can be used, lower alcohol, such as a methanol, ethanol, and propanol, a xylene, acetic ester, etc. are mentioned, for example. Although preparation of a precursor solution changes with presentations of the ferroelectric which is finally going to obtain each solution of the metallic element which constitutes a ferroelectric Prepare about 0.1–5 mols /l. separately [it is desirable and / mols //l. / about 0.1–2], for example, about 200 degrees C or less, while being about 150 degrees C or less preferably and heating enough It mixes suitably for about 5 hours, stirring preferably for about 1 to 3 hours, and the approach of carrying out extent stirring of the mixed liquor further 1 hour – one whole day and night etc. is mentioned. In addition, as for a precursor solution, it is desirable to perform filtration, distillation of a solvent, adjustment of concentration, etc. to arbitration.

[0021] Next, the obtained precursor solution can be further applied by the thickness of about 20–200nm of hits on a lower electrode by various approaches, such as a spin coat method, print processes, and the roll coat method. However, since it will be easy to generate a crack at a desiccation process if neighboring thickness is still thicker, the thickness which a hit applies further has more desirable about 100nm or less. In addition, in the case of print processes, especially a precursor solution can adjust the viscosity by mixing suitably organic solvents, such as organic binder resin, such as acrylic resin, phenol resin, an alkyd resin, ethyl cellulose, and polyvinyl alcohol, and an alcoholic system, an ether system, and an ester system.

[0022] Furthermore, the applied precursor solution is dried. Although the approach of desiccation can be suitably chosen with the presentation of the class of organic solvent used as a precursor solution, and a precursor solution etc., it can be preferably performed or less about 15 minute room and by heat-treating for [10 seconds –] 60 minutes 80 degrees C – 300 degrees C in a 100 degrees C – about 200 degrees C temperature requirement and atmospheric air, for example. Heat treatment uses a well-known approach, for example, an infrared heating furnace, a resistance heating furnace, etc., is good in a fixed time amount line at the temperature of homogeneity, and may be performed by changing temperature.

[0023] Then, decomposition removal of the organic substance in a thin film may be carried out by heat treatment at arbitration. The heat treatment approach in this case is the temperature which the organic substance which exists in a thin film fully decomposes, and it is desirable to carry out in the temperature requirement where crystallization does not start, and, specifically, it can be performed a grade for 10 – 60 minutes by the inside of a 400 degrees C – about 550 degrees C temperature requirement and atmospheric air, or the inert gas ambient atmosphere middle class.

[0024] As for the above-mentioned process, it is desirable to carry out repeatedly according to the thickness of the dielectric thin film which it is going to obtain twice or more. In order to obtain the dielectric thin film of the same class and a presentation ratio, the above-mentioned process in this case may be repeated on the completely same conditions, and according to the class and presentation ratio of a dielectric thin film, that condition etc. may be adjusted suitably and it may repeat it. Moreover, a dielectric thin film may be crystallized to arbitration. Under the inert atmosphere of an oxygen ambient atmosphere, an argon, nitrogen, etc., under ordinary pressure or reduced pressure, crystallization of a dielectric thin film is a temperature requirement 550 degrees C – 800 degrees C or less under ordinary pressure preferably, and can be performed a grade for – 60 minutes during 30 seconds. the heat treatment approach in this case — RTA besides an above-mentioned approach — law etc. can be used.

[0025] In addition, it may serve as heat treatment for decomposition removal of the organic substance in the thin film in the above, and heat treatment for crystallization by choosing suitable conditions suitably, and they may be performed. Furthermore, the cascade screen which consists of a monolayer of low resistance and a non-oxidizing quality metal, or low resistance and a non-oxidizing quality metal / refractory metal / non-oxidizing quality metal as an up electrode is formed with the sputtering method or a vacuum deposition method on a dielectric thin film.

[0026] The low resistance and the non-oxidizing quality metal in an up electrode can mention the thing in a lower electrode, and the same thing. Moreover, as a refractory metal, the metal which can usually be used as barrier metal or a glue line is mentioned, and, specifically, titanium, a tantalum, a tungsten, molybdenum, etc. are mentioned. An up electrode can usually be used as an electrode material as a whole, and, specifically, a golden monolayer or gold / tantalum / platinum, gold / titanium / platinum, gold / tungsten / platinum, gold / molybdenum / platinum, etc. are mentioned. the case where the capacity adjustable component in which use in a RF field is possible is formed especially — a conductor — a golden monolayer, or gold / tantalum / platinum with little loss, and gold / titanium / platinum are desirable.

[0027] Vacuum processes, such as an approach well-known as the membrane formation approach of a section electrode besides, for example, vacuum deposition, and a spatter; although it can form in desired thickness by various approaches, such as spreading thermal decomposition methods, such as print processes, the MOD method, and a sol gel process, the sputtering method from a viewpoint of making a condition good or vacuum deposition of the interface of an up electrode and a dielectric thin film is desirable. the case where it is used, for example by the RF 1GHz or more although the thickness of an up electrode changes with classes of device which carries a capacity adjustable component — a conductor — 0.5 micrometers or more and about further 0.5–5 micrometers are desirable as thickness for reducing loss.

[0028] Moreover, as mentioned above, in order to improve the adhesive property of an up electrode etc., a glue line etc. may be formed directly under an up electrode. Furthermore, the capacity which it is going to obtain, an application, applied voltage, etc. can adjust the configuration of an up electrode suitably. For example, various configurations, such as a configuration to which the whole surface of an up electrode contacts a dielectric thin film, a configuration with which an up electrode covers the whole dielectric surface, and a configuration which has the Ayr bridge in the part between an up

electrode and a dielectric thin film, are mentioned.

[0029] If the capacity adjustable component in this invention be the configuration and structure where it can be made to operate as a capacity adjustable component to a GHz band, especially they be limit and various configurations, such as general capacitor structure of come to carry out the laminating of a lower electrode, a dielectric thin film, and the up electrode one by one for example, vertical mold capacitor structure, and structure of an up electrode where the Ayr bridge be formed in the end section at least, and the thing of structure be contain.

[0030] Moreover, the capacity adjustable component in this invention can impress an electrical potential difference to a lower electrode and up inter-electrode one, and can change capacity. By impressing bias voltage at least to one side of a vertical section electrode, capacity can be changed and, specifically, the dielectric constant of a dielectric thin film can be further changed by impression of this bias voltage according to change of an electrical potential difference. Although dielectric materials, thickness, or an application can adjust suitably the electrical potential difference impressed to a vertical section electrode, about $\pm 5V$ is preferably mentioned below a $\pm 20V$ grade from viewpoints, such as leakage current of a dielectric, and the practicality of a power source, for example. Moreover, the more the rate of change (capacity $\times 100$ of [the capacity of capacity-0V after electrical-potential-difference impression] / 0V) of the capacity which changes corresponding to applied voltage is large, it is desirable, for example, the more is mentioned about $\sim 90\%$ of more preferably about $\sim 50\%$ or more. Furthermore, although the dielectric constant of the dielectric which changes according to the above-mentioned applied voltage changes with process tolerance of the electrode surface product of dielectric materials, dielectric thickness, and an up electrode and its formation approach, and an up electrode etc., 50 to about 1000 are mentioned, for example. As for a dielectric constant, in formation by print processes, 400 or less are desirable.

[0031] As mentioned above, since the capacity adjustable component of this invention can change the capacity of the whole component a lot by impressing an electrical potential difference to a lower electrode and up inter-electrode one, capacity influences the property of a RF circuit, it becomes possible to change a filter transparency property, a detection frequency, etc. of it, and it becomes RF devices, such as various RF devices, for example, a high frequency filter, an impedance antenna, a delay element, array antennas, and the joint mold strip line, it can be large and applicable.

[0032] Hereafter, the manufacture approach of the capacity adjustable component for RFs of this invention and the example of the capacity adjustable component for RFs are explained based on a drawing.

[0033] Example 1 drawing 1 is the outline sectional view of the capacity adjustable component for RFs of this invention. On the ceramic substrate 1, sequential formation of the Pt lower electrode 2, the dielectric thin film 3, the Ayr bridge 4, and the up electrode 5 that consists of three layers of Au/Ti/Pt is carried out, respectively, and this capacity adjustable component for RFs is constituted.

[0034] Below, the manufacture approach of this capacity adjustable component for RFs is explained. First, screen printing was used on the ceramic substrate 1, Pt paste was printed, it calcinated for 8 minutes at 800 degrees C after desiccation for 30 minutes by 60 degrees C, and Pt film of 0.5 micrometers of thickness was formed. Then, Pt film was processed so that it might become a predetermined configuration by etching, and the lower electrode 2 was formed.

[0035] Next, on the Pt lower electrode 2 which carried out in this way and was formed, the spin coat of the precursor solution of the sol condition which consists of a metal alkoxide of $TiO(BaSr_{1-y})_3$ [$0.5 \leq y < 1$] (barium titanate strontium) was carried out (process 1), this was dried by heat treatment for 10 minutes at 100 degrees C, and the desiccation gel film was produced (process 2). Then, in order to perform the pyrolysis of the organic substance in the obtained desiccation gel film, it heat-treated in the atmospheric air of atmospheric pressure for 10 minutes at 470 degrees C (process 3). After repeating from the process 1 to the process 3 3 times, heat treatment was performed for 45 minutes at 800 degrees C in the atmospheric air of atmospheric pressure for crystallization. This obtained $TiO(BaSr_{1-y})_3$ thin film 3 of 200nm of thickness. This $(BaSr_{1-y})TiO_3$ thin film 3 was processed so that it might become a predetermined configuration by etching. What is necessary is just to consider an organic binder as a paste, since it is viscosity accommodation when screen-stenciling the precursor solution of the sol condition which consists of said metal alkoxide.

[0036] Then, on $TiO(BaSr_{1-y})_3$ thin film 3, the resist for the Ayr bridge formation was used and the Ayr bridge resist pattern was formed. Subsequently, the target of Au was used on the above-mentioned substrate, by the DC magnetron sputtering method, Ar (argon) gas was supplied as sputtering gas in the membrane formation interior of a room, and Au electrode was formed on condition that sputtering gas $\pm 20mTorr$ and spatter power 400W. Then, it was processed by etching and the Au up electrode 5 was formed.

[0037] Bias voltage was impressed between the up electrode 5 of the capacity adjustable component produced by the above approaches, and the lower electrode 2, and capacity rate-of-change: $(C_x/C_0) \times 100[\%]$ ($0.1 \sim 5GHz$ [of test frequencies] specific inductive capacity, dielectric loss, and $5GHz$ (C_x is the capacity at the time of $x[V]$ impression, and C_0 is the capacity of 0 [V]) was measured at 25 degrees C. The result is shown in drawing 2 (a) and (b). In addition, the specific inductive capacity, the dielectric loss, and the capacity rate of change when considering as the amount $y = 0.7$ of Ba(s) of a dielectric thin film are shown among drawing 2 (a) and (b).

[0038] in drawing 2 (a), $1GHz$, specific-inductive-capacity = 455 of 0 [V], and dielectric loss $\tan \delta = 0.06$ obtain, for example — having — **** — drawing 2 (b) — setting — $x =$ — it is at the 4, 6, 4V [i.e.,], or 6V impression time, and capacity rate-of-change = $\sim 40\%$ and $\sim 56\%$ are obtained.

[0039] Although $TiO(BaSr_{1-y})_3$ [$0.5 \leq y < 1$] (barium titanate strontium) thin film was formed with the sol gel process as a dielectric thin film immediately after Pt lower electrode formation in the example 2 example 1, the capacity adjustable component for RFs was produced by the same approach as an example 1 in this example except having dipped for 10 seconds and having performed surface treatment of a lower electrode after Pt lower electrode formation and into the solution of BHF:H₂O=1:6.

[0040] Bias voltage was impressed between the up electrode of the capacity adjustable component produced by the above approaches, and the lower electrode, and $0.1 \sim 5GHz$ [of test frequencies] specific inductive capacity, dielectric loss, and the capacity rate of change in $5GHz$ were measured at 25 degrees C. The result is shown in drawing 3 (a) and (b). In addition, the specific inductive capacity, the dielectric loss, and the capacity rate of change when considering as the

amount $y = 0.7$ of Ba(s) of a dielectric thin film are shown among drawing 3 (a) and (b).

[0041] in drawing 3 (a), 1GHz, specific-inductive-capacity =485 of 0 [V], and dielectric loss $\tan\delta = 0.04$ obtain, for example — having — **** — drawing 3 (b) — setting — $x =$ — it is at the 4, 6, 4V [i.e.,], or 6V impression time, and capacity rate-of-change =-48% and -60% are obtained.

[0042] Although the lower electrode was formed using Pt paste in the example 3 example 1, the capacity adjustable component for RFs was produced by the same approach as an example 1 in this example except having formed the lower electrode using Au paste.

[0043] Bias voltage was impressed between the up electrode of the capacity adjustable component produced by the above approaches, and the lower electrode, and 0.1–5GHz [of test frequencies] specific inductive capacity, dielectric loss, and the capacity rate of change in 5GHz were measured at 25 degrees C. The result is shown in drawing 4 (a) and (b). In addition, the specific inductive capacity, the dielectric loss, and the capacity rate of change when considering as the amount $y = 0.7$ of Ba(s) of a dielectric thin film are shown among drawing 4 (a) and (b).

[0044] in drawing 4 (a), 1GHz, specific-inductive-capacity =460 of 0 [V], and dielectric loss $\tan\delta = 0.01$ obtain, for example — having — **** — drawing 4 (b) — setting — $x =$ — it is at the 4, 6, 4V [i.e.,], or 6V impression time, and capacity rate-of-change =-42% and -60% are obtained.

[0045] Although $\text{TiO}(\text{BaSr}_{1-y})_3$ [$0.5 < y < 1$] (barium titanate strontium) thin film was formed with the sol gel process as a dielectric thin film immediately after Au lower electrode formation in the example 4 example 3, the capacity adjustable component for RFs was produced by the same approach as an example 1 in this example except having dipped for 10 seconds and having performed surface treatment of a lower electrode after Au lower electrode formation and into the solution of BHF:H₂O=1:6.

[0046] Bias voltage was impressed between the up electrode of the capacity adjustable component produced by the above approaches, and the lower electrode, and 0.1–5GHz [of test frequencies] specific inductive capacity, dielectric loss, and the capacity rate of change in 5GHz were measured at 25 degrees C. The result is shown in drawing 5 (a) and (b). In addition, the specific inductive capacity, the dielectric loss, and the capacity rate of change when considering as the amount $y = 0.7$ of Ba(s) of a dielectric thin film are shown among drawing 5 (a) and (b).

[0047] in drawing 5 (a), 1GHz, specific-inductive-capacity =490 of 0 [V], and dielectric loss $\tan\delta = 0.006$ obtain, for example — having — **** — drawing 5 (b) — setting — $x =$ — it is at the 4, 6, 4V [i.e.,], or 6V impression time, and capacity rate-of-change =-50% and -62% are obtained.

[0048] Although the up electrode was formed by the DC magnetron sputtering method for having used Au target in the example 5 examples 1–4, the capacity adjustable component for RFs was produced by the same approach as an example 1 in this example except having vapor-deposited in order of Pt, Ti, and Au with the vacuum deposition method, and having formed the up electrode of an Au/Ti/Pt laminating.

[0049] Bias voltage was impressed between the up electrode of the capacity adjustable component produced by the above approaches, and the lower electrode, and 0.1–5GHz [of test frequencies] specific inductive capacity, dielectric loss, and the capacity rate of change in 5GHz were measured at 25 degrees C. The result is shown in drawing 6 (a) and (b). In addition, the specific inductive capacity, the dielectric loss, and the capacity rate of change when considering as the amount $y = 0.7$ of Ba(s) of a dielectric thin film are shown among drawing 6 (a) and (b).

[0050] in drawing 6 (a), 1GHz, specific-inductive-capacity =457 of 0 [V], and dielectric loss $\tan\delta = 0.02$ obtain, for example — having — **** — drawing 6 (b) — setting — $x =$ — it is at the 4, 6, 4V [i.e.,], or 6V impression time, and capacity rate-of-change =-42% and -60% are obtained.

[0051] Although $\text{TiO}(\text{BaSr}_{1-y})_3$ [$0.5 < y < 1$] (barium titanate strontium) thin film was formed with the sol gel process as a dielectric thin film immediately after Au lower electrode formation in the example 6 example 5, the capacity adjustable component for RFs was produced by the same approach as an example 5 in this example except having dipped for 10 seconds and having performed surface treatment of a lower electrode after Au lower electrode formation and into the solution of BHF:H₂O=1:6.

[0052] Bias voltage was impressed between the up electrode of the capacity adjustable component produced by the above approaches, and the lower electrode, and 0.1–5GHz [of test frequencies] specific inductive capacity, dielectric loss, and the capacity rate of change in 5GHz were measured at 25 degrees C. The result is shown in drawing 7 (a) and (b). In addition, the specific inductive capacity, the dielectric loss, and the capacity rate of change when considering as the amount $y = 0.7$ of Ba(s) of a dielectric thin film are shown among drawing 7 (a) and (b).

[0053] in drawing 7 (a), 1GHz, specific-inductive-capacity =487 of 0 [V], and dielectric loss $\tan\delta = 0.006$ obtain, for example — having — **** — drawing 7 (b) — setting — $x =$ — it is at the 4, 6, 4V [i.e.,], or 6V impression time, and capacity rate-of-change =-50% and -60% are obtained.

[0054] Although it vapor-deposited in order of Pt, Ti, and Au with the vacuum deposition method and the up electrode of an Au/Ti/Pt laminating was formed in the example 7 example 5, the capacity adjustable component for RFs was produced by the same approach as an example 5 in this example except having replaced with Ti and having used Ta.

[0055] Bias voltage was impressed between the up electrode of the capacity adjustable component produced by the above approaches, and the lower electrode, and 0.1–5GHz [of test frequencies] specific inductive capacity, dielectric loss, and the capacity rate of change in 5GHz were measured at 25 degrees C. The result is shown in drawing 8 (a) and (b). In addition, the specific inductive capacity, the dielectric loss, and the capacity rate of change when considering as the amount $y = 0.7$ of Ba(s) of a dielectric thin film are shown among drawing 8 (a) and (b).

[0056] in drawing 8 (a), 1GHz, specific-inductive-capacity =457 of 0 [V], and dielectric loss $\tan\delta = 0.021$ obtain, for example — having — **** — drawing 8 (b) — setting — $x =$ — it is at the 4, 6, 4V [i.e.,], or 6V impression time, and capacity rate-of-change =-42% and -60% are obtained.

[0057] Although $\text{TiO}(\text{BaSr}_{1-y})_3$ [$0.5 < y < 1$] (barium titanate strontium) thin film was formed with the sol gel process as a dielectric thin film immediately after Au lower electrode formation in the example 8 example 7, the capacity adjustable component for RFs was produced by the same approach as an example 7 in this example except having dipped for 10 seconds and having performed surface treatment of a lower electrode after Au lower electrode formation and into the

solution of BHF:H₂O=1:6.

[0058] Bias voltage was impressed between the up electrode of the capacity adjustable component produced by the above approaches, and the lower electrode, and 0.1-5GHz [of test frequencies] specific inductive capacity, dielectric loss, and the capacity rate of change in 5GHz were measured at 25 degrees C. The result is shown in drawing 9 (a) and (b). In addition, the specific inductive capacity, the dielectric loss, and the capacity rate of change when considering as the amount $y=0.7$ of Ba(s) of a dielectric thin film are shown among drawing 9 (a) and (b).

[0059] in drawing 9 (a), 1GHz, specific-inductive-capacity =487 of 0 [V], and dielectric loss $\tan\delta=0.008$ obtain, for example — having — **** — drawing 9 (b) — setting — $x=$ — it is at the 4, 6, 4V [i.e.,], or 6V impression time, and capacity rate-of-change =-50% and -60% are obtained.

[0060]

[Effect of the Invention] According to the approach of this invention, the film which consists of a non-oxidizing quality metal as a lower electrode is formed with a spreading thermal decomposition method. Subsequently, in order to form a dielectric thin film with a spreading thermal decomposition method on a lower electrode and to form further the cascade screen which consists of a monolayer of low resistance and a non-oxidizing quality metal, or low resistance and a non-oxidizing quality metal / refractory metal / non-oxidizing quality metal as an up electrode with the sputtering method or a vacuum deposition method on a dielectric thin film, it becomes possible by low cost to create component structure with little loss.

[0061] Therefore, it becomes possible [even the frequency of 1GHz or more] for a capacitor property not deteriorating but dielectric loss manufacturing the capacity adjustable component for RFs with few outstanding properties. Moreover, according to the approach of this invention, since component structure can be easily formed in the shape of a thin film using a ceramic substrate, not using Si and a GaAs single crystal ingredient as a substrate, small and lightweight-ization are realizable.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline sectional view of an important section showing the structure of the capacity adjustable component of this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing the 1st dielectric constant, dielectric loss, and capacity change property of a capacity adjustable component of this invention. [of an example]

[Drawing 3] It is drawing showing the 2nd dielectric constant, dielectric loss, and capacity change property of a capacity adjustable component of this invention. [of an example]

[Drawing 4] It is drawing showing the 3rd dielectric constant, dielectric loss, and capacity change property of a capacity adjustable component of this invention. [of an example]

[Drawing 5] It is drawing showing the 4th dielectric constant, dielectric loss, and capacity change property of a capacity adjustable component of this invention. [of an example]

[Drawing 6] It is drawing showing the 5th dielectric constant, dielectric loss, and capacity change property of a capacity adjustable component of this invention. [of an example]

[Drawing 7] It is drawing showing the 6th dielectric constant, dielectric loss, and capacity change property of a capacity adjustable component of this invention. [of an example]

[Drawing 8] It is drawing showing the 7th dielectric constant, dielectric loss, and capacity change property of a capacity adjustable component of this invention. [of an example]

[Drawing 9] It is drawing showing the 8th dielectric constant, dielectric loss, and capacity change property of a capacity adjustable component of this invention. [of an example]

[Drawing 10] It is the outline sectional view of an important section showing the structure of the conventional capacity adjustable component.

[Description of Notations]

- 1 Ceramic Substrate
- 2 Lower Electrode
- 3 Dielectric Thin Film
- 4 Ayr Bridge
- 5 Up Electrode

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-260667

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月24日

(51) Int.Cl.⁸

H 0 1 G 7/06

識別記号

F I

H 0 1 G 7/06

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-58282

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月10日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 増田 義行

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72) 発明者 喜多 隆介

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72) 発明者 佐藤 咲子

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 野河 信太郎

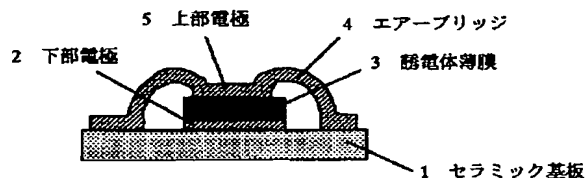
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高周波用容量可変素子の製造方法及び高周波用容量可変素子

(57) 【要約】

【課題】 セラミック基板上にも容易に形成でき、小型で、低電圧で容量変化が大きく、1GHz以上の周波数でもキャパシタ特性が劣化しない小型で、かつ低製造コストの高周波用容量可変素子の製造方法を提供すること。

【解決手段】 下部電極2として低抵抗・非酸化性金属からなる膜を塗布熱分解法により形成し、下部電極2上に誘電体薄膜3を塗布熱分解法により形成し、誘電体薄膜3上に上部電極5として低抵抗・非酸化性金属の単層又は低抵抗・非酸化性金属/高融点金属/低抵抗・非酸化性金属からなる積層膜をスパッタリング法又は真空蒸着法により形成する高周波用容量可変素子の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下部電極として非酸化性金属からなる膜を塗布熱分解法により形成し、前記下部電極上に誘電体薄膜を塗布熱分解法により形成し、前記誘電体薄膜上に上部電極として低抵抗・非酸化性金属の単層又は低抵抗・非酸化性金属／高融点金属／非酸化性金属からなる積層膜をスパッタリング法又は真空蒸着法により形成することを特徴とする高周波用容量可変素子の製造方法。

【請求項2】 下部電極を形成した後であって、誘電体薄膜を形成する前に、前記下部電極表面をHFを含む溶液で処理する請求項1記載の高周波用容量可変素子の製造方法。

【請求項3】 非酸化性金属が金又は白金、低抵抗・非酸化性金属が金、高融点金属がタンタル、チタン、タングステン及びモリブデンからなる群から選択される1種又は2種以上である請求項1又は2記載の高周波用容量可変素子の製造方法。

【請求項4】 誘電体薄膜を、 $(\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y})\text{TiO}_3$ 、 $[0.5 \leq y < 1]$ (チタン酸バリウムストロンチウム)により形成する請求項1～3のいずれか1つに記載の高周波用容量可変素子の製造方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の方法で形成されてなる高周波用容量可変素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高周波用容量可変素子の製造方法又は高周波用容量可変素子に関し、より詳細には高周波デバイス用キャパシタ等に適用することができ、電圧印加によりその容量を大きく変化させることが可能な高周波用容量可変素子の製造方法又は高周波用容量可変素子に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来、容量可変素子として、(a)バリキャップダイオードやバラクタなどのSiやGaAs半導体のpn接合を用いるもの、(b)バルクの強誘電体に電圧を印加し、誘電率が減少することを利用した可変コンデンサなどがある。しかし、一般に、SiやGaAsの単結晶は、セラミック基板の上にモノリシックな薄膜状に成長させることができないため、上記素子(a)は、SiやGaAsの単結晶ウエハから作製することが必要である。よって、セラミック基板上に集積化デバイスとして形成できないという課題がある。

【0003】また、上記(b)の可変コンデンサとしては、例えば、特開昭62-259417号公報において提案されているものがある。この可変コンデンサは、図10に示すように、バルクの強誘電体14(厚さ45 μ m程度)が上下の電極間に挟持された構造であり、下部電極として下部容量電極13及び下部バイアス電極13'を備え、上部電極として上部容量電極16及び上部

バイアス電極16'を備えている。この下部バイアス電極13'と下部容量電極13との間、上部バイアス電極16'と上部容量電極16の間には、直流バイアスを印加し、これにより強誘電体14の誘電率を変化させ、下部バイアス電極13'と下部容量電極13との間、上部バイアス電極16'と上部容量電極16の間の容量を可変とするものである。

【0004】なお、上記可変コンデンサでは、強誘電体セラミック粉末をポリビニルアルコールなどの合成樹脂をバインダーとして、厚さ45 μ m程度のシート状にしたものを強誘電体14として用いている。このように、

(b)の可変コンデンサでは、バルクの強誘電体セラミック材を用いているため、薄膜デバイスとして小型化することが困難であり、強誘電体自体の膜厚が厚いため、印加する電圧も大きく、低電圧化も困難である。また、強誘電体を用いているため、1GHz以上の周波数ではキャパシタとして動作しない等の欠点がある。

【0005】一方、常誘電体であるチタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)薄膜の電圧印加による誘電率変化が報告されているが(A. Walkenhorst et. al., Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 1744)、この場合の誘電率変化はバルクと比べて小さいという問題がある。また、バルクのチタン酸ストロンチウムの場合には、大きな誘電率変化を得ることができるが、このように大きな誘電率変化を得るためには30Kという低温にする必要があり、容量可変素子としては応用できないのが現実である。

【0006】また、このような誘電体薄膜を電極上に形成するための方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法等の物理的方法及び有機金属化合物を出発原料とし、これらを熱分解して誘電体を得るゾルゲル法、CVD(Chemical Vapor Deposition)法等の化学的方法が用いられている。このような薄膜形成法の中で、ゾルゲル法等の塗布熱分解法は、原子レベルの均質な混合が可能であること、組成制御が容易で再現性に優れること、常温常圧で大面積の成膜が可能であること、工業的に低コストであること等の利点から広く利用されている。

【0007】しかし、ゾルゲル法等の塗布熱分解法で誘電体薄膜を形成する際には500 $^{\circ}\text{C}$ 以上、場合によっては800 $^{\circ}\text{C}$ 以上の熱処理温度を必要とすることがある。よって、このような温度に耐えられる電極材料、電極構造が必要になっている。特に、数百MHz～1GHz以上の高周波帯域で使用するデバイス用の電極としては、Au、Ag、Cu等の低抵抗金属が望ましいが、Ag、Cu等の酸化されやすい金属では上記の熱処理により酸化されるため電極として不適當である。

【0008】また、非酸化性金属であるAuでは基板との密着性を確保するためAu/Ti等の積層構造が採用されることがあるが、この構造も上記の熱処理により反応を起こし電極の凹凸増大を招いてしまうため、高温ブ

プロセスには適さない。さらに、Auペーストを使用して印刷法等により塗布熱分解して電極を形成する方法があり、この際のAuペーストには密着性や耐熱性を改善するために通常ガラス成分が含まれている。よって、誘電体薄膜を形成する際、あるいは誘電体薄膜上に電極を形成する際に誘電体材料とAuペーストに含まれるガラス成分の界面での反応により、誘電体薄膜の特性が劣化したり、膜の剥離を生じてしまうという問題を有している。

【0009】本発明は、上記のような課題を解決するためになされたものであって、セラミック基板にも容易に低コストで形成でき、小型で、低電圧で大きな容量変化が得られ、数百MHz～1GHz以上の高周波帯域でもキャパシタ特性が劣化しない低コストの容量可変素子を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下部電極として非酸化性金属からなる膜を塗布熱分解法により形成し、前記下部電極上に誘電体薄膜を塗布熱分解法により形成し、前記誘電体薄膜上に上部電極として低抵抗・非酸化性金属の単層又は低抵抗・非酸化性金属/高融点金属/非酸化性金属からなる積層膜をスパッタリング法又は真空蒸着法により形成する高周波用容量可変素子の製造方法が提供される。

【0011】また、本発明によれば、上記方法により形成されてなる高周波用容量可変素子が提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の高周波用容量可変素子の製造方法において、高周波用容量可変素子は、主として下部電極、誘電体薄膜及び上部電極をこの順で形成して構成される。なお、本発明の高周波用容量可変素子は、基板上に形成されることが好ましい。使用することができる基板としては、特に限定されるものではなく、高周波での誘電損が小さいもの、例えば、アルミナ等のセラミック基板、ガラス基板、樹脂基板等の絶縁性基板、シリコン、ゲルマニウム等の半導体基板及びGaAs、InGaAs等の化合物半導体基板等を用いることができる。なかでも、強度、耐熱性、コスト等の点でセラミック基板が好ましい。また、本発明に使用することができる基板は、その表面にSiNx、SiO₂等の絶縁膜、所望の回路を構成する素子やこれらを被覆する層間絶縁膜、基板上に形成する電極層との密着性を良好にするための接着層（例えば、タンタル、チタン、窒化チタン等）又はこれらが組み合わされて形成されていてもよい。

【0013】本発明の方法においては、まず、下部電極として非酸化性金属からなる膜を塗布熱分解法により形成する。ここで、非酸化性金属としては、一般に電極材料として使用することができる程度の抵抗値を有し、通常の電極形成条件で、電極の特性に悪影響を及ぼす酸化

反応が起こらない金属を意味し、例えば、比抵抗が $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 程度以下、大気中で500～900℃程度の温度範囲で、10～120分間程度熱処理した場合に、ほとんど酸化反応が起こらない材料が挙げられる。具体的には、金、白金、パラジウム等が挙げられる。なかでも、高周波領域での使用が可能な容量可変素子を形成する場合に導体損が少ない金が好ましい。

【0014】この金属の成膜方法としては、公知の方法、例えば、電子ビーム蒸着法、スパッタ法等の真空プロセス；印刷法、MOD法、ゾルゲル法等の塗布熱分解法等種々の方法で所望の膜厚に形成することができるが、低コスト化及び後工程で形成する誘電体薄膜のプロセスにおける耐熱性の観点から、塗布熱分解法、なかでも電極材料のペーストを用いたスクリーン印刷法等の簡易プロセスが特に好ましい。

【0015】下部電極の膜厚は、容量可変素子を搭載するデバイスの種類により異なるが、例えば1GHz以上の高周波で使用する場合、導体損を低減するための膜厚として0.5μm以上、さらに、0.5～5μm程度が好ましい。また、上述したように、下部電極と下層との接着性等を改善するために、後工程での熱処理に耐え得るものであれば接着層等を下部電極直下に形成してもよい。さらに、下部電極の形状は、得ようとする容量、用途、印加電圧等により適宜調整することができる。

【0016】下部電極は、上記金属を成膜した後、例えばフォトリソグラフィ及びエッチング法、リフトオフ法等により所望の形状にパターニングすることができる。また下部電極を形成した後、後述する誘電体薄膜を形成する前に、下部電極表面をHFを含む溶液で処理することが好ましい。ここでの処理は、下部電極表面のガラス成分等のバインダー成分を除去し、後に形成する誘電体膜と電極との電気的なコンタクトを良好に行うために行うものであり、電気的なコンタクトを良好に行うことができる限り、その方法は特に限定されるものではない。なお、ここでHFを含む溶液とは、例えば、HF10%水溶液、Buffered HF（BHF）水溶液、HF水溶液とHClとの混酸、BHF水溶液とHClとの混酸等が挙げられる。

【0017】下部電極表面をHFを含む溶液で処理する方法としては、例えば、この溶液を下部電極表面に噴霧又は塗布する方法、下部電極をこの溶液中に浸漬する方法等が挙げられる。下部電極表面にこの溶液と接触させる時間は、用いる溶液、濃度、処理方法等により適宜調整することができるが、例えば、浸漬する方法においては、溶液の温度が15～25℃程度の温度範囲、使用する溶液がダイキン工業製BHF110と12N-HClとの混酸で、その濃度はBHF：HCl：H₂O＝1：1：6程度の場合には、5秒～15秒程度が挙げられる。

【0018】次に、上記の下部電極上に誘電体薄膜を塗

布熱分解法により形成する。誘電体薄膜としては、特に限定されるものではなく、例えば、チタン酸バリウムストロンチウム $[(\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y})\text{TiO}_3]$ ($0.5 \leq y < 1$)、チタン酸バリウム $[\text{BaTiO}_3]$ 、チタン酸ビスマス $[\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}]$ 等が挙げられるが、なかでもチタン酸バリウムストロンチウム $[(\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y})\text{TiO}_3]$ ($0.5 \leq y < 1$)が好ましい。

【0019】これら誘電体薄膜は、公知の方法、例えばスパッタ法、印刷法、蒸着法、ゾルゲル法、MOCVD法、MOD法等の種々の方法で所望の膜厚に形成することができるが、なかでも、低コスト化及び組成制御の容易性の観点から、塗布熱分解法、ことにゾルゲル法により形成することが好ましい。誘電体薄膜の膜厚は、容量可変素子の大きさ、印加電圧、用途、形成方法等に応じて適宜調整することができるが、例えば50nm～3μm程度が好ましい。なお、この誘電体薄膜は、1層で形成されていてもよいし、2層以上で形成されていてもよい。また、2層以上で形成する場合には、誘電体薄膜の組成割合は、同じでもよいし、段階的又は連続的に変化させてもよい。

【0020】誘電体薄膜の形成方法においては、例えば、まず、ゾルゲル法により、誘電体薄膜を構成する元素の前駆体溶液を調製する。前駆体溶液は、例えば、Ba、Sr、Ti等のカルボン酸塩又はアルコキシドを、適当な濃度、適当な温度、適当な配合割合で、適当な水性媒体又は有機溶媒に溶解させて調製することができる。この際、使用することができる有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコール、キシレン、酢酸エステル等が挙げられる。前駆体溶液の調製は、例えば、強誘電体を構成する金属元素の各溶液を、最終的に得ようとする強誘電体の組成により異なるが、0.1～5mol/リットル程度、好ましくは0.1～2mol/リットル程度で別々に調製し、例えば200℃程度以下、好ましくは150℃程度以下で十分加熱するとともに、5時間程度、好ましくは1～3時間程度攪拌しながら適宜混合し、さらに混合液を1時間～1昼夜程度攪拌する方法等が挙げられる。なお、前駆体溶液は、任意に濾過、溶媒の蒸留、濃度の調整等を行うことが好ましい。

【0021】次に、得られた前駆体溶液は、下部電極上に、例えばスピンコート法、印刷法、ロールコート法等の種々の方法により一層あたり20～200nm程度の膜厚で塗布することができる。ただし、一層あたりの膜厚が厚いと乾燥工程でクラックを発生しやすいため、一層あたりの塗布する膜厚は100nm程度以下がより好ましい。なお、特に印刷法の場合には、前駆体溶液は、アクリル樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、エチルセルロース、ポリビニルアルコール等の有機バインダ樹脂及びアルコール系、エーテル系、エステル系等の有機溶剤を適宜混合することにより、その粘度を調整する

ことができる。

【0022】さらに、塗布した前駆体溶液を乾燥する。乾燥の方法は、前駆体溶液として用いた有機溶媒の種類、前駆体溶液の組成等により適宜選択することができるが、例えば、80℃～300℃、好ましくは100℃～200℃程度の温度範囲、大気中で10秒～60分間、好ましくは15分間程度以下、熱処理することにより行うことができる。熱処理は、公知の方法、例えば赤外線加熱炉、抵抗加熱炉等を使用して、均一の温度で一定時間行ってもよいし、温度を異ならせて行ってもよい。

【0023】続いて、任意に熱処理により薄膜中の有機物を分解除去してもよい。この際の熱処理方法は、薄膜中に存在する有機物が十分に分解する温度で、かつ結晶化が始まらない温度範囲で行うことが好ましく、具体的には、400℃～550℃程度の温度範囲、大気中又は不活性ガス雰囲気中等で10～60分間程度行うことができる。

【0024】上記の工程は、得ようとする誘電体薄膜の膜厚に応じて2回以上繰り返して行うことが好ましい。この際の上記の工程は、同じ種類及び組成比の誘電体薄膜を得るために、全く同じ条件で繰り返してもよいし、誘電体薄膜の種類及び組成比に応じてその条件等を適宜調整して繰り返してもよい。また、任意に誘電体薄膜の結晶化を行ってもよい。誘電体薄膜の結晶化は、酸素雰囲気、アルゴンや窒素等の不活性雰囲気下、常圧又は減圧下、好ましくは常圧下、550℃～800℃以下の温度範囲で、30秒間～60分間程度行うことができる。この際の熱処理方法は、上述の方法の他、RTA法等を用いることができる。

【0025】なお、上記における薄膜中の有機物の分解除去のための熱処理と結晶化のための熱処理とを、適当な条件を適宜選択することにより兼ねて行ってもよい。さらに、誘電体薄膜上に上部電極として低抵抗・非酸化性金属の単層又は低抵抗・非酸化性金属/高融点金属/非酸化性金属からなる積層膜をスパッタリング法又は真空蒸着法により形成する。

【0026】上部電極における低抵抗・非酸化性金属は、下部電極におけるものと同様のものを挙げることができる。また、高融点金属としては、通常バリア金属や接着層として使用することができる金属が挙げられ、具体的には、チタン、タンタル、タングステン、モリブデン等が挙げられる。上部電極は、全体として、通常電極材料として使用することができ、具体的には、金の単層、あるいは金/タンタル/白金、金/チタン/白金、金/タングステン/白金、金/モリブデン/白金等が挙げられる。なかでも、高周波領域での使用が可能な容量可変素子を形成する場合に導体損が少ない金の単層あるいは金/タンタル/白金、金/チタン/白金が好ましい。

【0027】この上部電極の成膜方法としては、公知の方法、例えば、蒸着法、スパッタ法等の真空プロセス；印刷法、MOD法、ゾルゲル法等の塗布熱分解法等種々の方法で所望の膜厚に形成することができるが、上部電極と誘電体薄膜との界面の状態を良好にするという観点から、スパッタリング法又は蒸着法が好ましい。上部電極の膜厚は、容量可変素子を搭載するデバイスの種類により異なるが、例えば1GHz以上の高周波で使用する場合、導体損を低減するための膜厚として0.5μm以上、さらに0.5～5μm程度が好ましい。

【0028】また、上述したように、上部電極の接着性等を改善するために、接着層等を上部電極直下に形成してもよい。さらに、上部電極の形状は、得ようとする容量、用途、印加電圧等により適宜調整することができる。例えば、上部電極の全面が誘電体薄膜と接触する形状、上部電極が誘電体全面を被覆する形状、上部電極と誘電体薄膜との間の一部にエアーブリッジを有する形状等種々の形状が挙げられる。

【0029】本発明における容量可変素子は、GHz帯までの容量可変素子として動作させることができる形状及び構造であれば、それらは特に限定されるものではなく、例えば、下部電極、誘電体薄膜及び上部電極が順次積層されてなる一般的なキャパシタ構造、縦型キャパシタ構造、上部電極の少なくとも一端部にエアーブリッジが形成された構造等の種々の形状及び構造のものが含まれる。

【0030】また、本発明における容量可変素子は、下部電極と上部電極間に電圧を印加して容量を変化させることができるものである。具体的には、上下部電極の少なくとも一方にバイアス電圧を印加することにより容量を変化させることができるものであり、さらにはこのバイアス電圧の印加により、誘電体薄膜の誘電率を電圧の変化に応じて変化させることができるものである。上下部電極に印加する電圧は、誘電体材料、膜厚又は用途等により適宜調整することができるが、例えば、誘電体のリーク電流、電源の実用性等の観点から、±20V程度以下、好ましくは±5V程度が挙げられる。また、印加電圧に対応して変化する容量の変化率（〔電圧印加後の容量-0Vでの容量〕/0Vでの容量×100）は、大きければ大きいほど好ましく、例えば-50%程度以上、より好ましくは-90%程度が挙げられる。さらに、上記印加電圧に応じて変化する誘電体の誘電率は、誘電体材料、誘電体膜厚、上部電極の電極面積及びその形成方法、上部電極の加工精度等により異なるが、例えば、50～1000程度が挙げられる。印刷法による形成の場合には、誘電率は400以下が好ましい。

【0031】上述のように、本発明の容量可変素子は、下部電極と上部電極間に電圧を印加することにより素子全体の容量を大きく変化させることができるため、容量が高周波回路の特性に影響して、フィルター透過特性、

検出周波数等を変化させることが可能となり、種々の高周波デバイス、例えば、高周波フィルター、インピーダンスアンテナ、遅延素子、アレイアンテナ、結合型ストリップ線路等の高周波デバイスに広く応用が可能となる。

【0032】以下、本発明の高周波用容量可変素子の製造方法及び高周波用容量可変素子の実施例を図面に基いて説明する。

【0033】実施例1

10 図1は、本発明の高周波用容量可変素子の概略断面図である。この高周波用容量可変素子は、セラミック基板1上に、Pt下部電極2、誘電体薄膜3、エアーブリッジ4、Au/Ti/Ptの3層からなる上部電極5がそれぞれ順次形成されて構成されている。

【0034】以下に、この高周波用容量可変素子の製造方法について説明する。まず、セラミック基板1上にスクリーン印刷法を用いてPtペーストを印刷し、60℃で30分間乾燥後、800℃で8分間焼成し、膜厚0.5μmのPt膜を形成した。その後、Pt膜をエッチングにより所定の形状になるよう加工し、下部電極2を形成した。

【0035】次に、このようにして形成したPt下部電極2上に、 $(Ba_ySr_{1-y})TiO_3$ [0.5 ≤ y < 1]（チタン酸バリウムストロンチウム）の金属アルコキシドからなるゾル状態の前駆体溶液をスピンコートし（プロセス1）、これを100℃で10分間の熱処理により乾燥し、乾燥ゲル膜を作製した（プロセス2）。続いて得られた乾燥ゲル膜中の有機物の熱分解を行うため、470℃で10分間、大気圧の大気中で熱処理を行った（プロセス3）。プロセス1からプロセス3までを3回繰り返した後、結晶化のため、大気圧の大気中で800℃で45分間熱処理を行った。これにより、膜厚200nmの $(Ba_ySr_{1-y})TiO_3$ 薄膜3を得た。この $(Ba_ySr_{1-y})TiO_3$ 薄膜3はエッチングにより所定の形状になるように加工した。前記金属アルコキシドからなるゾル状態の前駆体溶液をスクリーン印刷する場合、有機バインダーを粘度調節のために加えて、ペーストとすればよい。

【0036】その後、 $(Ba_ySr_{1-y})TiO_3$ 薄膜3上に、エアーブリッジ形成用レジストを用いてエアーブリッジレジストパターンを形成した。次いで、上記基板上にAuのターゲットを用いてDCマグネトロンスパッタリング法により、スパッタリングガスとしてAr（アルゴン）ガスを成膜室内に供給し、スパッタガス圧20mTorr、スパッタパワー400Wの条件で、Au電極を成膜した。その後、エッチングにより加工し、Au上部電極5を形成した。

【0037】上記のような方法で作製した容量可変素子の上部電極5と下部電極2の間にバイアス電圧を印加し、25℃で、測定周波数0.1～5GHzでの比誘電

率、誘電損失および5 GHzでの容量変化率： $(C_x/C_0) \times 100 [\%]$ (C_x は x [V]印加時の容量、 C_0 は0 [V]での容量)を測定した。その結果を図2 (a)及び(b)に示す。なお図2 (a)及び(b)中、誘電体薄膜のBa量 $y = 0.7$ としたときの比誘電率、誘電損失および容量変化率を示す。

【0038】図2 (a)においては、例えば、1 GHz、0 [V]での比誘電率=455、誘電損失 $\tan \delta = 0.06$ が得られており、図2 (b)においては、例えば、 $x = 4, 6$ すなわち4 V又は6 V印加時で容量変化率=-40%、-56%が得られている。

【0039】実施例2

実施例1ではPt下部電極形成直後に誘電体薄膜としてゾルゲル法により $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ [$0.5 \leq y < 1$] (チタン酸バリウムストロンチウム) 薄膜を形成したが、この実施例ではPt下部電極形成後、 $BH_3F : H_2O = 1 : 6$ の溶液中に10秒間浸して下部電極の表面処理を施した以外は、実施例1と同様の方法により高周波用容量可変素子を作製した。

【0040】上記のような方法で作製した容量可変素子の上部電極と下部電極の間にバイアス電圧を印加し、25℃で、測定周波数0.1~5 GHzでの比誘電率、誘電損失および5 GHzでの容量変化率を測定した。その結果を図3 (a)及び(b)に示す。なお図3 (a)及び(b)中、誘電体薄膜のBa量 $y = 0.7$ としたときの比誘電率、誘電損失および容量変化率を示す。

【0041】図3 (a)においては、例えば、1 GHz、0 [V]での比誘電率=485、誘電損失 $\tan \delta = 0.04$ が得られており、図3 (b)においては、例えば、 $x = 4, 6$ すなわち4 V又は6 V印加時で容量変化率=-48%、-60%が得られている。

【0042】実施例3

実施例1ではPtペーストを用いて下部電極を形成したが、この実施例ではAuペーストを用いて下部電極を形成した以外は、実施例1と同様の方法により高周波用容量可変素子を作製した。

【0043】上記のような方法で作製した容量可変素子の上部電極と下部電極の間にバイアス電圧を印加し、25℃で、測定周波数0.1~5 GHzでの比誘電率、誘電損失および5 GHzでの容量変化率を測定した。その結果を図4 (a)及び(b)に示す。なお図4 (a)及び(b)中、誘電体薄膜のBa量 $y = 0.7$ としたときの比誘電率、誘電損失および容量変化率を示す。

【0044】図4 (a)においては、例えば、1 GHz、0 [V]での比誘電率=460、誘電損失 $\tan \delta = 0.01$ が得られており、図4 (b)においては、例えば、 $x = 4, 6$ すなわち4 V又は6 V印加時で容量変化率=-42%、-60%が得られている。

【0045】実施例4

実施例3ではAu下部電極形成直後に誘電体薄膜として

ゾルゲル法により $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ [$0.5 \leq y < 1$] (チタン酸バリウムストロンチウム) 薄膜を形成したが、この実施例ではAu下部電極形成後、 $BH_3F : H_2O = 1 : 6$ の溶液中に10秒間浸して下部電極の表面処理を施した以外は、実施例1と同様の方法により高周波用容量可変素子を作製した。

【0046】上記のような方法で作製した容量可変素子の上部電極と下部電極の間にバイアス電圧を印加し、25℃で、測定周波数0.1~5 GHzでの比誘電率、誘電損失および5 GHzでの容量変化率を測定した。その結果を図5 (a)及び(b)に示す。なお図5 (a)及び(b)中、誘電体薄膜のBa量 $y = 0.7$ としたときの比誘電率、誘電損失および容量変化率を示す。

【0047】図5 (a)においては、例えば、1 GHz、0 [V]での比誘電率=490、誘電損失 $\tan \delta = 0.006$ が得られており、図5 (b)においては、例えば、 $x = 4, 6$ すなわち4 V又は6 V印加時で容量変化率=-50%、-62%が得られている。

【0048】実施例5

実施例1~4ではAuターゲットを用いたDCマグネトロンスパッタ法により上部電極を形成したが、この実施例では真空蒸着法によりPt、Ti、Auの順に蒸着してAu/Ti/Pt積層の上部電極を形成した以外は、実施例1と同様の方法により高周波用容量可変素子を作製した。

【0049】上記のような方法で作製した容量可変素子の上部電極と下部電極の間にバイアス電圧を印加し、25℃で、測定周波数0.1~5 GHzでの比誘電率、誘電損失および5 GHzでの容量変化率を測定した。その結果を図6 (a)及び(b)に示す。なお図6 (a)及び(b)中、誘電体薄膜のBa量 $y = 0.7$ としたときの比誘電率、誘電損失および容量変化率を示す。

【0050】図6 (a)においては、例えば、1 GHz、0 [V]での比誘電率=457、誘電損失 $\tan \delta = 0.02$ が得られており、図6 (b)においては、例えば、 $x = 4, 6$ すなわち4 V又は6 V印加時で容量変化率=-42%、-60%が得られている。

【0051】実施例6

実施例5ではAu下部電極形成直後に誘電体薄膜としてゾルゲル法により $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ [$0.5 \leq y < 1$] (チタン酸バリウムストロンチウム) 薄膜を形成したが、この実施例ではAu下部電極形成後、 $BH_3F : H_2O = 1 : 6$ の溶液中に10秒間浸して下部電極の表面処理を施した以外は、実施例5と同様の方法により高周波用容量可変素子を作製した。

【0052】上記のような方法で作製した容量可変素子の上部電極と下部電極の間にバイアス電圧を印加し、25℃で、測定周波数0.1~5 GHzでの比誘電率、誘電損失および5 GHzでの容量変化率を測定した。その結果を図7 (a)及び(b)に示す。なお図7 (a)及

び(b)中、誘電体薄膜のBa量 $y=0.7$ としたときの比誘電率、誘電損失および容量変化率を示す。

【0053】図7(a)においては、例えば、1GHz、0[V]での比誘電率=487、誘電損失 $\tan\delta=0.006$ が得られており、図7(b)においては、例えば、 $x=4.6$ すなわち4V又は6V印加時で容量変化率=-50%、-60%が得られている。

【0054】実施例7

実施例5では真空蒸着法によりPt、Ti、Auの順に蒸着してAu/Ti/Pt積層の上部電極を形成していたが、この実施例では、Tiに代えてTaを用いた以外は実施例5と同様の方法により高周波用容量可変素子を作製した。

【0055】上記のような方法で作製した容量可変素子の上部電極と下部電極の間にバイアス電圧を印加し、25℃で、測定周波数0.1~5GHzでの比誘電率、誘電損失および5GHzでの容量変化率を測定した。その結果を図8(a)及び(b)に示す。なお図8(a)及び(b)中、誘電体薄膜のBa量 $y=0.7$ としたときの比誘電率、誘電損失および容量変化率を示す。

【0056】図8(a)においては、例えば、1GHz、0[V]での比誘電率=457、誘電損失 $\tan\delta=0.021$ が得られており、図8(b)においては、例えば、 $x=4.6$ すなわち4V又は6V印加時で容量変化率=-42%、-60%が得られている。

【0057】実施例8

実施例7ではAu下部電極形成直後に誘電体薄膜としてゾルゲル法により $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ [$0.5 \leq x < 1$] (チタン酸バリウムストロンチウム) 薄膜を形成したが、この実施例ではAu下部電極形成後、BH

F:H₂O=1:6の溶液中に10秒間浸して下部電極の表面処理を施した以外は、実施例7と同様の方法により高周波用容量可変素子を作製した。

【0058】上記のような方法で作製した容量可変素子の上部電極と下部電極の間にバイアス電圧を印加し、25℃で、測定周波数0.1~5GHzでの比誘電率、誘電損失および5GHzでの容量変化率を測定した。その結果を図9(a)及び(b)に示す。なお図9(a)及び(b)中、誘電体薄膜のBa量 $y=0.7$ としたときの比誘電率、誘電損失および容量変化率を示す。

【0059】図9(a)においては、例えば、1GHz、0[V]での比誘電率=487、誘電損失 $\tan\delta=0.008$ が得られており、図9(b)においては、例えば、 $x=4.6$ すなわち4V又は6V印加時で容量変化率=-50%、-60%が得られている。

【0060】

【発明の効果】本発明の方法によれば、下部電極として非酸化性金属からなる膜を塗布熱分解法により形成する。次いで、下部電極上に誘電体薄膜を塗布熱分解法により形成し、さらに、誘電体薄膜上に上部電極として低抵抗・非酸化性金属の単層又は低抵抗・非酸化性金属/高融点金属/非酸化性金属からなる積層膜をスパッタリング法又は真空蒸着法により形成するため、低コストで、損失の少ない素子構造を作成することが可能となる。

【0061】よって、1GHz以上の周波数でもキャパシタ特性が劣化せず、誘電損失が少ない優れた特性を持つ高周波用容量可変素子を製造することが可能となる。また、本発明の方法によれば、基板としてSiやGaAs単結晶材料を用いず、セラミック基板を用いて、素子構造を薄膜状に容易に形成することができるため、小型・軽量化が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の容量可変素子の構造を示す要部の概略断面図である。

【図2】本発明の第1の実施例の容量可変素子の誘電率、誘電損失及び容量変化特性を示す図である。

【図3】本発明の第2の実施例の容量可変素子の誘電率、誘電損失及び容量変化特性を示す図である。

【図4】本発明の第3の実施例の容量可変素子の誘電率、誘電損失及び容量変化特性を示す図である。

【図5】本発明の第4の実施例の容量可変素子の誘電率、誘電損失及び容量変化特性を示す図である。

【図6】本発明の第5の実施例の容量可変素子の誘電率、誘電損失及び容量変化特性を示す図である。

【図7】本発明の第6の実施例の容量可変素子の誘電率、誘電損失及び容量変化特性を示す図である。

【図8】本発明の第7の実施例の容量可変素子の誘電率、誘電損失及び容量変化特性を示す図である。

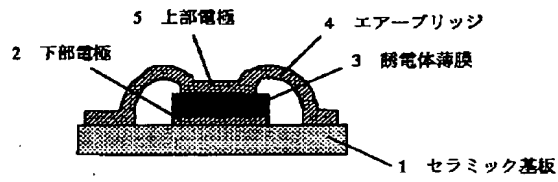
【図9】本発明の第8の実施例の容量可変素子の誘電率、誘電損失及び容量変化特性を示す図である。

【図10】従来の容量可変素子の構造を示す要部の概略断面図である。

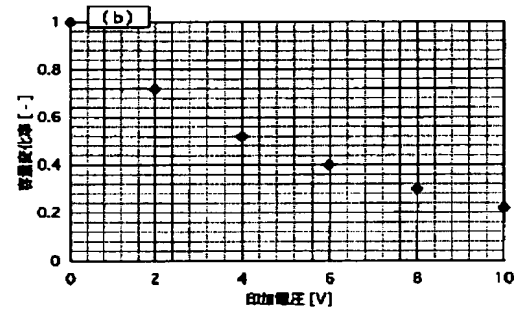
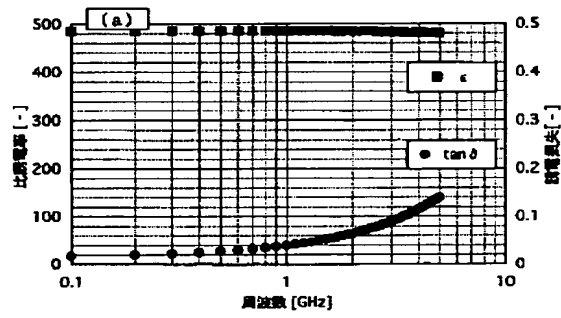
【符号の説明】

- 1 セラミック基板
- 2 下部電極
- 3 誘電体薄膜
- 4 エアブリッジ
- 5 上部電極

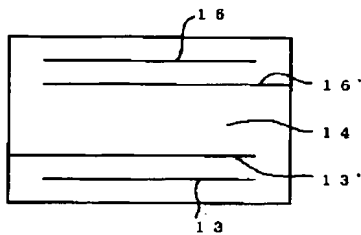
【図1】



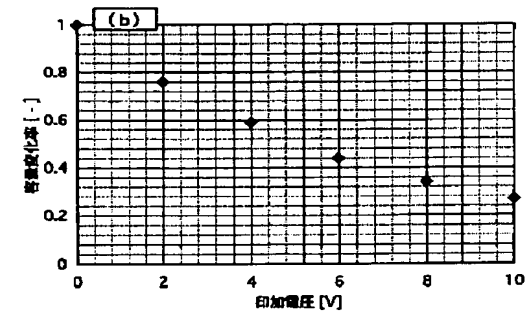
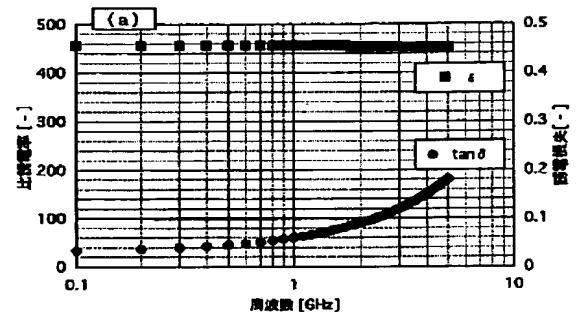
【図3】



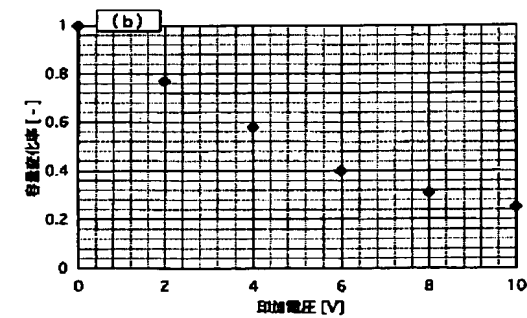
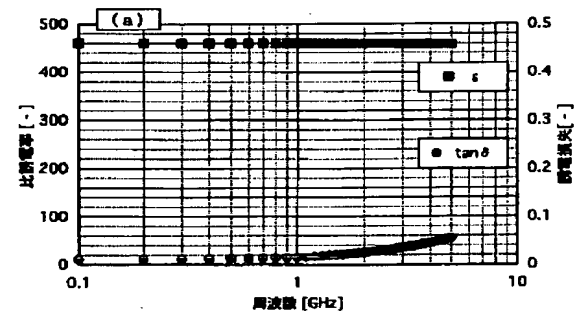
【図10】



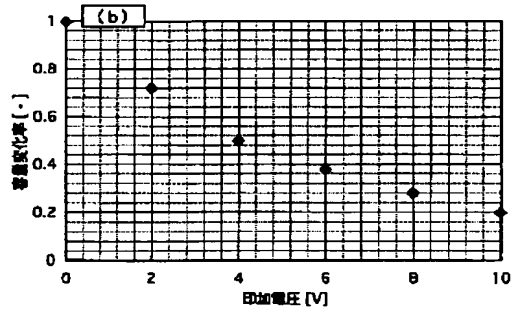
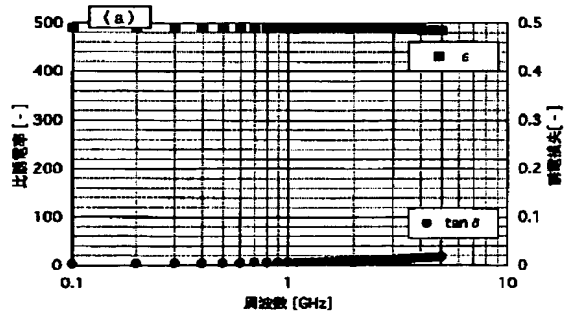
【図2】



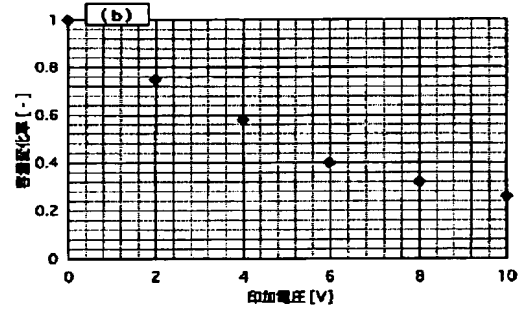
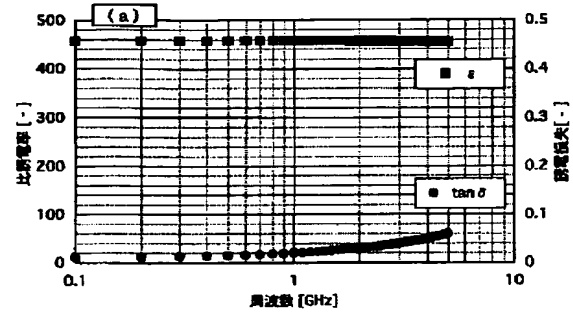
【図4】



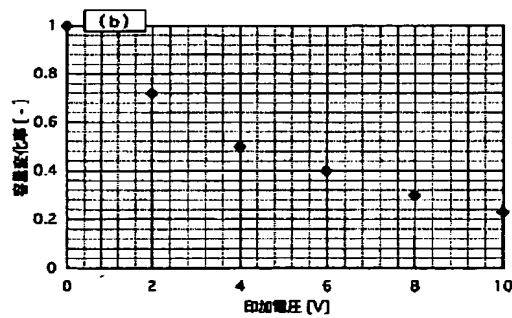
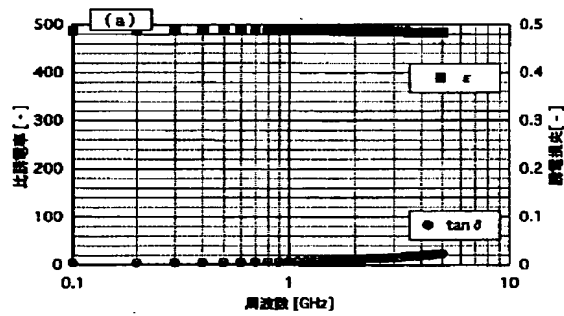
【図5】



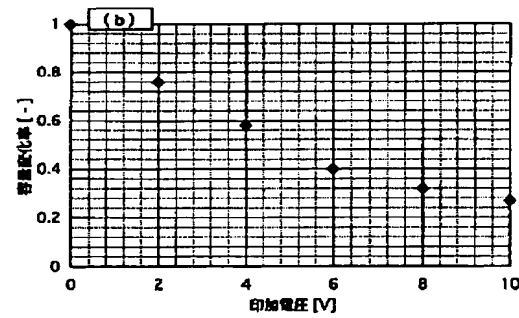
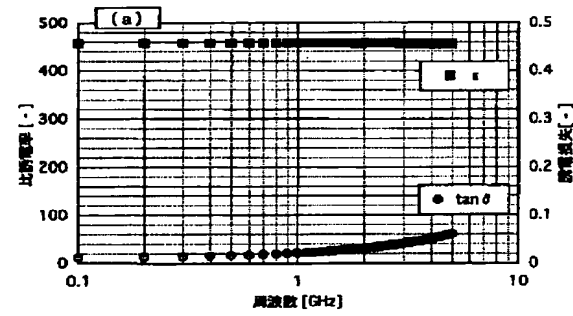
【図6】



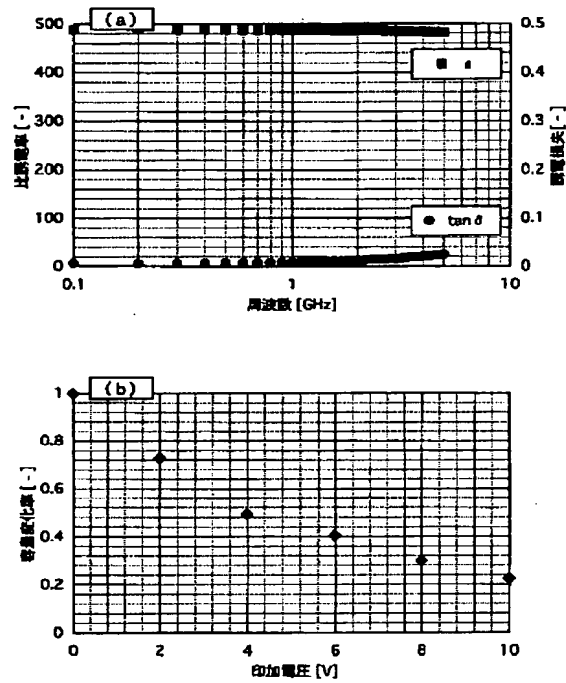
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 大谷 昇
 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
 ャープ株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.